

# SOLID STATE LASER MATERIAL AND ITS MANUFACTURING METHOD AND LASER GENERATOR

Publication number: JP2003229621 (A)

Publication date: 2003-08-15

Inventor(s): FUJIMOTO YASUSHI; NAKATSUKA MASAHIRO

Applicant(s): JAPAN SCIENCE & TECH CORP

Classification:

- international: C04B35/00; C04B35/495; H01S3/16; C04B35/00; C04B35/495; H01S3/16; (IPC1-7): H01S3/16; C04B35/495

- European:

Application number: JP20020027901 20020205

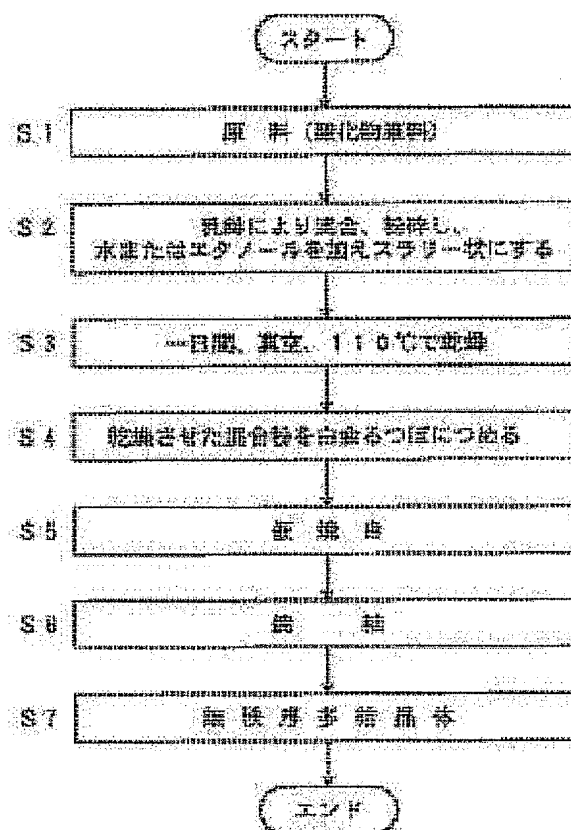
Priority number(s): JP20020027901 20020205

Also published as:

JP4103985 (B2)

## Abstract of JP 2003229621 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a solid state laser material in which a size can be increased, and a cross sectional area of induced emission is suppressed and which has an excellent thermal impact characteristics, and to provide a method for manufacturing the same, and a laser generator by the solid state laser material.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2003-229621  
(P2003-229621A)

(43) 公開日 平成15年8月15日 (2003.8.15)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード <sup>*</sup> (参考)
H 0 1 S 3/16		H 0 1 S 3/16	4 G 0 3 0
C 0 4 B 35/495		C 0 4 B 35/00	J 5 F 0 7 2

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2002-27901(P2002-27901)

(22) 出願日 平成14年2月5日 (2002.2.5)

(71) 出願人 396020800

科学技術振興事業団

埼玉県川口市本町4丁目1番8号

(72) 発明者 藤本 靖

大阪府茨木市島2-14-39 島千歳ハイツ  
202号

(72) 発明者 中塚 正大

奈良県生駒市緑ヶ丘1425-78

(74) 代理人 100089635

弁理士 清水 守

Fターム(参考) 4G030 AA08 AA11 AA12 AA13 AA20

AA34 BA01 GA23 GA27 GA30

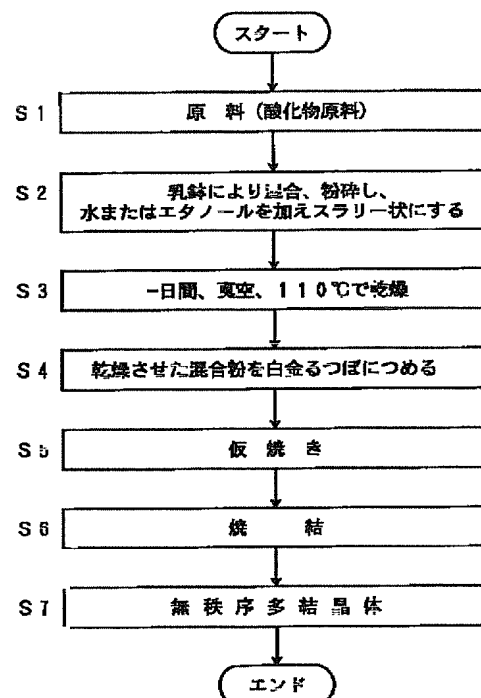
5F072 AB11 AB20 SS08

(54) 【発明の名称】 固体レーザー材料及びその製造方法とレーザー発生装置

(57) 【要約】

【課題】 大型化が可能であり、誘導放出断面積が抑えられ熱衝撃特性に優れた固体レーザー材料及びその製造方法、また、前記固体レーザー材料によるレーザー発生装置を提供する。

【解決手段】 本発明の固体レーザー材料は、粉体材料を多結晶化した無秩序多結晶体からなる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 粉体材料を多結晶化した無秩序多結晶体からなる固体レーザー材料。

【請求項2】 請求項1記載の固体レーザー材料において、前記無秩序多結晶体が無秩序光学多結晶体であることを特徴とする固体レーザー材料。

【請求項3】 請求項1記載の固体レーザー材料において、前記無秩序多結晶体がガーネット系無秩序光学多結晶体であることを特徴とする固体レーザー材料。

【請求項4】 セラミック化させたい粉体中を、結晶を育成する要領でセラミック化させたい結晶の融点より高い温度から徐々に温度を降下させ、自発核形成による結晶核を核として多結晶体を成長させることを特徴とする固体レーザー材料の製造方法。

【請求項5】 セラミック化させたい粉体中に同種の結晶構造を持つ結晶粉末を混合し、結晶を育成する要領でセラミック化させたい結晶の融点より高い温度から徐々に温度を降下させ、結晶粉末を結晶核として多結晶体を成長させることを特徴とする固体レーザー材料の製造方法。

【請求項6】 粉体材料を多結晶化した無秩序多結晶体からなる固体レーザー材料を用いるレーザー発生装置。

【請求項7】 請求項6記載のレーザー発生装置において、レーザー光がフェムト秒パルス光であることを特徴とするレーザー発生装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高出力パルスレーザー、超短パルスレーザー、波長変換素子と組み合わせた高出力短パルス紫外光源などに用いられる固体レーザー材料及びその製造方法とレーザー発生装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、高出力のレーザーの殆どは、YAGレーザーであった。現在、かかるYAGレーザーのNdをドープしたYAG結晶の製作技術は成熟した技術となっている。

【0003】従来、このような分野の先行文献としては、以下に示すようなものがあった。

【0004】(1)文献：池末明生、マテリアルインテグレーション、Vol. 12、No. 4、pp. 49-56

(2)文献：柳谷他、レーザー学会学術講演会第21回、pp. 40-41 (2001)

(3)特開平5-294709号公報

(4)特開平6-211563号公報

【0005】

【発明が解決しようとする課題】近年、固体レーザーは広い分野で実用化されているが、大出力化、低価格化が大きな課題であり、材料面からの革新が望まれている。材

料を結晶面から見ると、単結晶、多結晶とガラスがあるが、単結晶は大型化が困難で製作に時間がかかる。また、ガラスは熱衝撃に弱く繰り返し動作に問題がある。

【0006】結晶構造中の元素の一部で、例えば、3価の所に5価の元素が入ると電荷補償が成立しないため、空孔がランダムに発生して結晶中に歪みを持った状態になる。これを無秩序結晶と称する。

【0007】また、YAGレーザーを用いた高出力レーザーは、Nd:YAGの持つ誘導放出断面積が高いために、寄生発振を抑制するためそのサイズが制限され、市販のもので3J/pulseが最大である。また、結晶育成の問題から大型化が困難でもある。

【0008】さらに、高出力のパルスレーザーには、核融合用に開発研究されている数kJを発生するガラスレーザーがあるが、これは繰り返しの点で問題がある。

【0009】また、現在超短パルス用レーザーに用いられているレーザー結晶は、Ti:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>結晶である。この結晶は効率よく超短パルスを発生させるレーザー材料であるが、結晶であるために大型化に問題がある。それにも増して大きな問題は、蛍光寿命が短いため励起にQスイッチパルスの2倍高調波の高出力YAGレーザーを用いなければならない点にある。レーザーを作るために励起用のレーザーシステムを用いるのは、サイズが大きくなる、コストが高くなるなどの欠点がある。

【0010】本発明は、上記状況を鑑み、大型化が可能であり、誘導放出断面積が抑えられ熱衝撃特性に優れた固体レーザー材料及びその製造方法とレーザー発生装置を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記目的を達成するために、

〔1〕固体レーザー材料において、粉体材料を多結晶化した無秩序多結晶体からなることを特徴とする。

【0012】〔2〕上記〔1〕記載の固体レーザー材料において、前記無秩序多結晶体が無秩序光学多結晶体であることを特徴とする。

【0013】〔3〕上記〔1〕記載の固体レーザー材料において、前記無秩序多結晶体がガーネット系無秩序光学多結晶体であることを特徴とする。

【0014】〔4〕固体レーザー材料の製造方法において、セラミック化させたい粉体中を、結晶を育成する要領でセラミック化させたい結晶の融点より高い温度から徐々に温度を降下させ、自発核形成による結晶核を核として多結晶体を成長させることを特徴とする。

【0015】〔5〕固体レーザー材料の製造方法において、セラミック化させたい粉体中に同種の結晶構造を持つ結晶粉末を混合し、結晶を育成する要領でセラミック化させたい結晶の融点より高い温度から徐々に温度を降下させ、結晶粉末を結晶核として多結晶体を成長させることを特徴とする。

【0016】〔6〕レーザ発生装置であって、粉体材料を多結晶化した無秩序多結晶体からなる固体レーザ材料を用いる。

【0017】〔7〕上記〔6〕記載のレーザ発生装置において、レーザ光がフェムト秒パルス光であることを特徴とする。

【0018】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について

て詳細に説明する。

【0019】無秩序多結晶体の一例を表1に示す〔Alexander Kaminskii et al., Jpn. J. Appl. Phys, 38(1999)L1180-L1182参照〕

【0020】

【表1】

無秩序多結晶体

Garnet-host	Lasing ion							
	Pr <sup>3+</sup>	Nd <sup>3+</sup>	Ho <sup>3+</sup>	Er <sup>3+</sup>	Tm <sup>3+</sup>	Yb <sup>3+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Cr <sup>3+</sup>
Ca <sub>3</sub> Ga <sub>2</sub> Ga <sub>3</sub> O <sub>12</sub>		+		+				
Ca <sub>3</sub> [Nb,Ga] <sub>2</sub> Ga <sub>3</sub> O <sub>12</sub>		+		+				
Y <sub>3</sub> Sc <sub>2</sub> Ga <sub>3</sub> O <sub>12</sub>		+	+	+	+			+
Y <sub>3</sub> Ga <sub>3</sub> O <sub>12</sub>		+	+	+		+		+
YGaO <sub>3</sub>		+						
{La,Lu} <sub>3</sub> [Lu,Ga] <sub>2</sub> (Ga) <sub>3</sub> O <sub>12</sub>		+						+
Nd <sub>3</sub> Ga <sub>3</sub> O <sub>12</sub>		+						
Gd <sub>3</sub> Sc <sub>2</sub> Ga <sub>3</sub> O <sub>12</sub>		+	+	+	+	+		+
Gd <sub>3</sub> Ga <sub>3</sub> O <sub>12</sub>	+	+	+	+	+	+	+	+
Gd <sub>3</sub> [In,Ga] <sub>2</sub> Ga <sub>3</sub> O <sub>12</sub>								+
Ho <sub>3</sub> Ga <sub>3</sub> O <sub>12</sub>			+					
Lu <sub>3</sub> Sc <sub>2</sub> Ga <sub>3</sub> O <sub>12</sub>		+						
Lu <sub>3</sub> G <sub>3</sub> O <sub>12</sub>		+				+		

【0021】まず、本発明の実施例であるNd: CNGG; Ca<sub>3</sub> (Nb, Ga)<sub>2</sub> Ga<sub>3</sub>O<sub>12</sub>の製造手順について説明する。

【0022】図1は本発明にかかるセラミック無秩序多結晶体の製造のフローチャートである。

【0023】① 原料（酸化物原料）を用意する（ステ

	CaCO <sub>3</sub>	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> （重量比）
a	36.47	27.24	36.29
b	36.50	27.62	35.88
c	36.52	27.33	36.14

Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を1.4wt%、a、b、cについては単結晶で知られている。

【0027】② 乳鉢により混合・粉砕する（ステップS2）。

【0028】乳鉢で混合・粉砕し、その混合粉に水もしくはエタノールを混合し、スラリー状にしてさらに均質に混合する。

【0029】③ 一日間、真空、110℃で乾燥させる（ステップS3）。

【0030】④ 乾燥させた混合粉を白金のつばにつめる（ステップS4）。

【0031】⑤ 仮焼きを行う（温度履歴は図2参照）。雰囲気は大気である（ステップS5）。

【0032】⑥ 焼結を行う（温度履歴は図3参照）。雰囲気は1200℃まで真空中でその後He雰囲気である

（ステップS1）。

【0024】（1）粉末としては、高純度化学研究所製、平均粒径2〜3μm、99.9%を用いる。

【0025】（2）混合比は以下のものである。

【0026】

Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>（重量比）

（ステップS6）。

【0033】⑦ Nd: CNGG無秩序多結晶体を得る（ステップS7）。

【0034】なお、仮焼きの温度履歴は図2に示されており、横軸は時間〔h〕、縦軸は温度〔℃〕を示している。この図に示すように、150℃/hの温度上昇で約5時間加熱し、800℃にした後、その温度800℃を8時間一定に保ち、-150℃/hの温度降下で約5時間後に室温になるように降下させる。

【0035】また、焼結の温度履歴は図3に示されており、横軸は時間〔h〕、縦軸は温度〔℃〕を示している。この図に示すように、150℃/hの温度上昇で8時間加熱し1200℃とした後、その温度1200℃を8時間保つ。ここまでは真空雰囲気である。その後、雰囲気をHeガスとし、150℃/hの温度上昇で2時間

加熱し1510℃とした後、その温度1510℃を5時間保つ。その後、12時間かけて1400℃まで降下させ、その後、-150℃/hの温度降下で約9時間後に室温になるように降下させる。

【0036】〔測定結果〕図4は単結晶Nd:CN GGの蛍光特性図であり、横軸に波長(nm)、縦軸に蛍光強度(相対単位)を示しており、aは単結晶Nd:CN GG、bはNd:YAG、cはNdガラス(LHG8)であり、Nd:CN GGとの比較のため、Nd:YAG、Ndガラス(LHG8)のスペクトルを同じグラフに示している。

【0037】図5は本発明のセラミックNd:CN GGを示す図であり、図5(a)はYAG粉末を入れないで、自発核形成による結晶核から成長させたセラミック無秩序多結晶(Nd:CN GG)の写真(代用図面)であり、図5(b)はそのスペクトル特性図であり、横軸に波長(nm)、縦軸にスペクトル強度(相対単位)を示している。ここでは、585nmで励起を行った。

【0038】その結果、本発明のセラミックNd:CN GGの蛍光寿命は200μsであり、蛍光スペクトルも単結晶とほぼ変わらなかった。

【0039】その代用スペクトルは、Nd:CN GGのそれに酷似しており、個々の結晶はNd:CN GGであると考えられる。

【0040】また、図6はYAG粉末ありの場合のCN GG無秩序多結晶を示す図である。図6(a)はYAG粉末を入れて、強制的な核形成による結晶核から成長させたセラミック無秩序多結晶(Nd:CN GG)の写真(代用図面)、図6(b)はそのスペクトル特性図であり、横軸に波長(nm)、縦軸にスペクトル強度(相対単位)を示している。

【0041】その結果、蛍光寿命は200μs、単結晶のピークとスペクトル形状は1062nmで同一ゆえ、CN GGと言える。なお、顕微鏡観察等から多結晶になっていることが分かる。

【0042】上記したように、出発原料として粉末の金属酸化物CaCO<sub>3</sub>、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を混合・粉碎・乾燥を繰り返し、仮焼き後、1510℃から徐冷しセラミック化したNd:CN GG〔Ca<sub>3</sub>(Nb, Ga)<sub>2</sub>Ga<sub>3</sub>O<sub>12</sub>〕を得た。これは自発核形成による結晶成長と考えられる。また、同一結晶構造を有するYAG粉末を入れて強制的に核形成を起こして同様なセラミックスを得た。この結晶の発光スペクトルは単結晶のNd:CN GGと同じでかつブロードで、また蛍光寿命も単結晶と同程度の200μsであった。

〔実験結果1〕製造方法は上記と全く同様で、白金るつばのサイズのみを変化させた結果を図7に示す。大型化が非常に容易であり、そのサイズはるつばのサイズによって決定される。

〔実験結果2〕出来上がった大型の多結晶を研磨し、

さらに、フィゾー(Fizeau)型の干渉計により、透過波面計測を行った結果を図8に示す。

【0043】図8(a)は白金るつばから取り出した状態を示しており、図8(b)は研磨後の試料を示しており、線Bで記した部分は結晶の境界である。白金るつばから取り出し時のストレスのためひび割れが多数生じている。図8(c)は干渉測定後の試料を示しており、線Cで記した部分は結晶の境界である。

【0044】このように、研磨試料を目視にて確認したが、結晶境界B部分には、なんら、結晶境界を示すものは確認できなかった〔図8(a)、図8(b)〕。

【0045】次に、フィゾー型の干渉計により、透過波面計測を行い、結晶境界面の屈折率の飛び(干渉縞の不連続性)を確認したが、それも目視では観測できなかった。屈折率の飛びがないことは、それぞれの結晶が等方性であることを意味しており、その結晶粒が多結晶化し、大型になったとしても、全体として透明の媒体が得られることを意味している。

〔実験結果3〕得られたNd:CN GG無秩序多結晶の増幅測定を行った結果を図9に示す。図9(a)は実験配置図、図9(b)は得られた増幅の結果を示す図である。

【0046】図9(a)において、1はQスイッチYAG、2、4はビームスプリッタ、3は試料、5はレンズ、6は第1の検出器、7は第2の検出器である。

【0047】図9(a)に示すように、励起にYAGの2倍波(532nm)、プローブ光にQスイッチYAG1の基本波(1064nm)を用いた。

【0048】図9(b)に示すように第1の検出器6は入力の変動を見ている。また、図9(b)から明らかに、入力には全く変動がないことが分かる。第2検出器7は試料3を透過したパルス光を示している。励起が有るものは励起がないものに対して、波高値が増加しているのが分かる。従って、利得が得られていることが分かる。

【0049】上記のように、セラミック化させたい粉体中を、結晶を育成する要領でセラミック化させたい結晶の融点より高い温度から徐々に温度を降下させて自発核形成による結晶核を核として多結晶を成長させるようにした。

【0050】また、セラミック化させたい粉体中に同種の結晶構造を持つ結晶粉末を混合し、結晶を育成する要領でセラミック化させたい結晶の融点より高い温度から徐々に温度を降下させ、結晶粉末を結晶核として多結晶を成長させるようにした。

【0051】次に、上記した粉体材料を多結晶化した無秩序多結晶から固体レーザー材料を用いるレーザー発生装置について説明する。

【0052】実験により増幅が得られたことから、レーザー材料としての可能性が示されており、また、前述の大

型化、適切なスペクトル幅等から、フェムト秒の発生が可能である。

【0053】図10に本発明の実施例を示すレーザ発生装置の基本配置図を示す。

【0054】この図において、11, 13, 14, 15, 17, 19, 21, 22, 23はミラーM1~M9、18, 20はプリズムP1, P2、12はスリット、16は本発明の粉体材料を多結晶化した無秩序多結晶Nd: CNGG、24はポンプレーザダイオード(800nm)である。

【0055】通常の発振に関しては、プリズムP1, P2を外した点線の光路を使う。また、光路中に波長交換結晶を導入した、イントラキャビティタイプの発振器の構造を取ることも可能である。

【0056】フェムト秒レーザとするとときは、プリズムP1, P2を使用した実線で示した光路を通る。

【0057】なお、本発明は上記実施例に限定されるものではなく、本発明の趣旨に基づいて種々の変形が可能であり、これらを本発明の範囲から排除するものではない。

【0058】

【発明の効果】以上、詳細に説明したように、本発明によれば、以下のような効果を奏することができる。

【0059】(A)セラミック(多結晶)化した無秩序多結晶体をレーザ媒質に用いるものであり、セラミック化により大型化が可能でかつ製作が容易、また結晶材料であるので高い熱衝撃特性を有する。無秩序性から誘導放出断面積が抑えられ、YAGで見られる寄生発振による大型化の制限が緩和される。Nd: YAGやTi: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の高出力化、低価格化のみならず、核融合用レーザドライバへの応用も期待される。

【0060】(B)超短パルス高繰り返しレーザの高出力化、コンパクト化、低コスト化、省スペース化を図ることができる。

【0061】より詳細に述べると、

①現状のYAGレーザを凌駕する性能を持つさらに高出力のレーザを手に入れるには、次の3つの問題をクリアしなければならない。

(1) 大型化が可能なこと

(2) 誘導放出断面積 $\sigma$ がガラスレーザ程度であること

Nd: リン酸ガラス  $\sigma = 4.0 \times 10^{-20}$  [cm<sup>2</sup>]

Nd: CNGG  $\sigma = 4.5 \times 10^{-20}$  [cm<sup>2</sup>]

(3) 熱衝撃特性に優れていること

これらを満たす材料として、結晶材料でなおかつ最近の光学セラミック技術を融合させた無秩序多結晶体が挙げられる。セラミック化により大型化が可能で、結晶材料であるので結晶と同程度の熱衝撃特性が期待できる。また、その無秩序性から誘導放出断面積がガラスレーザ程度に抑えられ、寄生発振による大型化の制限の問題が緩和される。

【0062】②Ti: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>結晶を用いた超短パルスレーザを凌駕するためには、レーザ材料の蛍光寿命が長い(数百マイクロ秒程度)こと、モードロック技術を効率よく利用するために蛍光のバンド幅が広いことが挙げられる。

【0063】さらに、高出力を狙うには上記①で挙げた特性も必要になる。無秩序多結晶は上記①で挙げた特性の他、Nd等の希土類元素を活性核とすることで長寿命で広帯域の蛍光スペクトルを持つレーザ材料が製作される。これにより、励起を従来の2倍波の高出力YAGレーザから半導体レーザ(800nm帯)に置き換えることが可能になり、小型化、低コスト化を狙える他、現状のTi: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>結晶を用いたレーザの数十倍程度の出力を持つレーザを、高繰り返しで作ることができる。

【0064】また、多結晶Nd: YAGのレーザ特性は、基本的には単結晶Nd: YAGと同じである。従って、蛍光スペクトル幅が非常に狭く、レーザを例えばフェムト秒程度まで超短パルスにするのは困難である。超短パルスを発生させるには、蛍光スペクトル幅の広いものが必要である。

【0065】本発明のNd無秩序多結晶は、Nd: YAGに比べ、数十倍のスペクトル幅を持ち、フェムト秒の発生が可能である。現状のフェムト秒レーザはチタンサファイヤレーザが主流で、チタンサファイヤというレーザ媒質を励起するためにはYAGレーザが必要であるが、本発明のNd無秩序多結晶は、半導体レーザによる励起が可能なので、その安定性、コストの低下が可能になる。

【0066】具体的用途としては、超短パルス高繰り返しレーザを用いた微細加工、X線発生用レーザ光源、コヒーレントX線(X線レーザ)の励起光源、核融合レーザ技術、高エネルギー物理実験に好適である。

【0067】また、高出力パルスレーザ、超短パルスレーザ、波長変換素子と組み合わせた高出力短パルス紫外光源として利用可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明にかかるセラミック無秩序多結晶の製造のフローチャートである。

【図2】図1に示したフローチャート中の仮焼きの温度履歴実施例を示す図である。

【図3】図1に示したフローチャート中の焼結の温度履歴実施例を示す図である。

【図4】単結晶Nd: CNGGの蛍光特性図である。

【図5】本発明のセラミックNd: CNGGを示す図である。

【図6】YAG粉末ありの場合のCNGG無秩序多結晶を示す図である。

【図7】CNGG結晶の大型化を示す図である。

【図8】出来上がった大型の多結晶を研磨し、さら

に、フィゾー型の干渉計により、透過波面計測を行った結果を示す図である。

【図9】得られたNd:CNCG無秩序多結晶体の増幅測定を行った結果を示す図である。

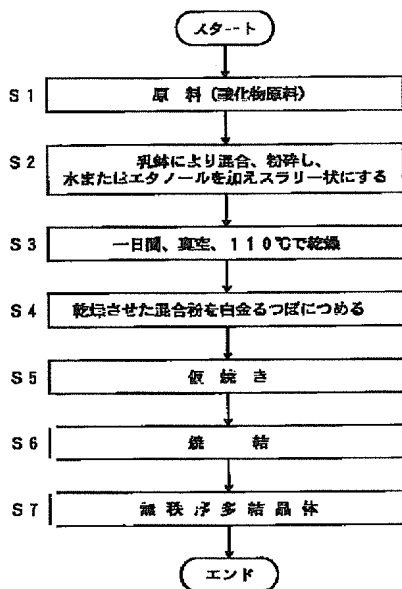
【図10】本発明の実施例を示すレーザ発生装置の基本配置図である。

【符号の説明】

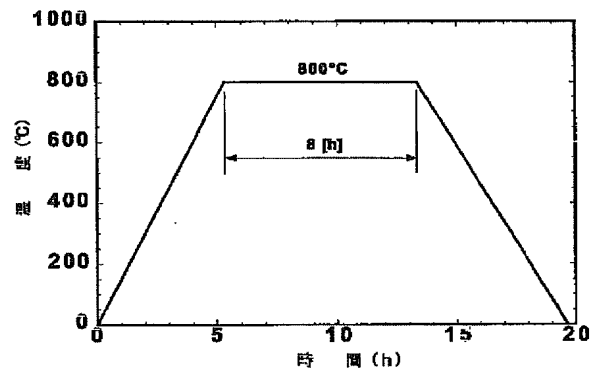
- 1 QスイッチYAG  
2, 4 ビームスプリッタ  
3 試料

- 5 レンズ  
6 第1の検出器  
7 第2の検出器  
11, 13, 14, 15, 17, 19, 21, 22, 23 ミラー  
12 スリット  
16 無秩序多結晶体Nd:CNCG  
18, 20 プリズム  
24 ポンプレーザダイオード(800nm)

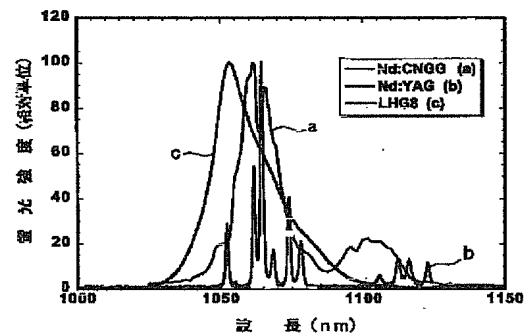
【図1】



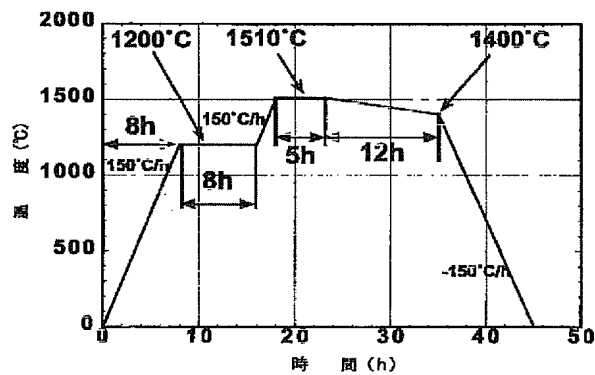
【図2】



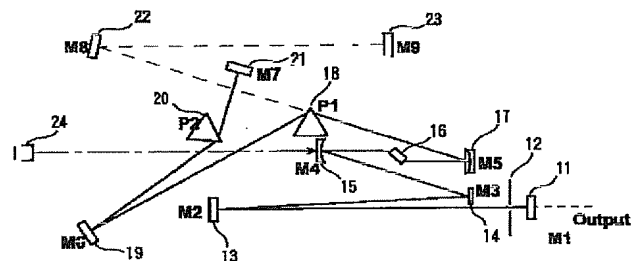
【図4】



【図3】

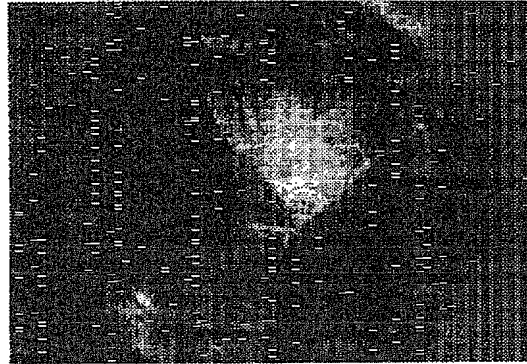


【図10】

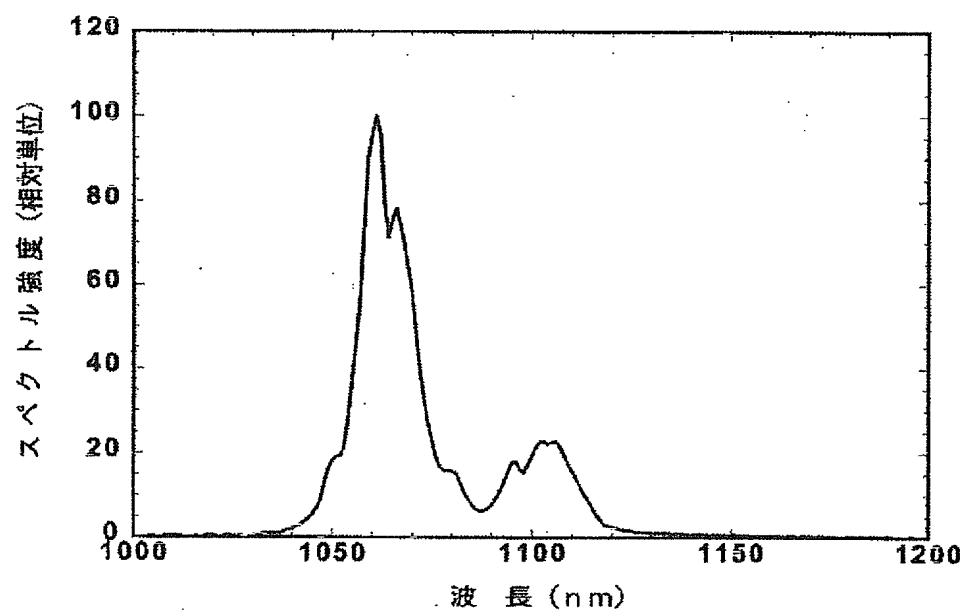


【図5】

(a)



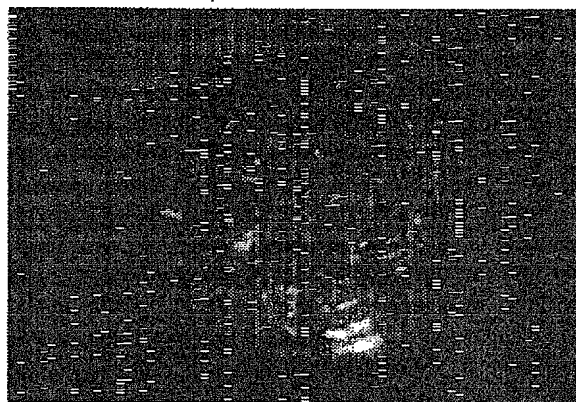
(b)



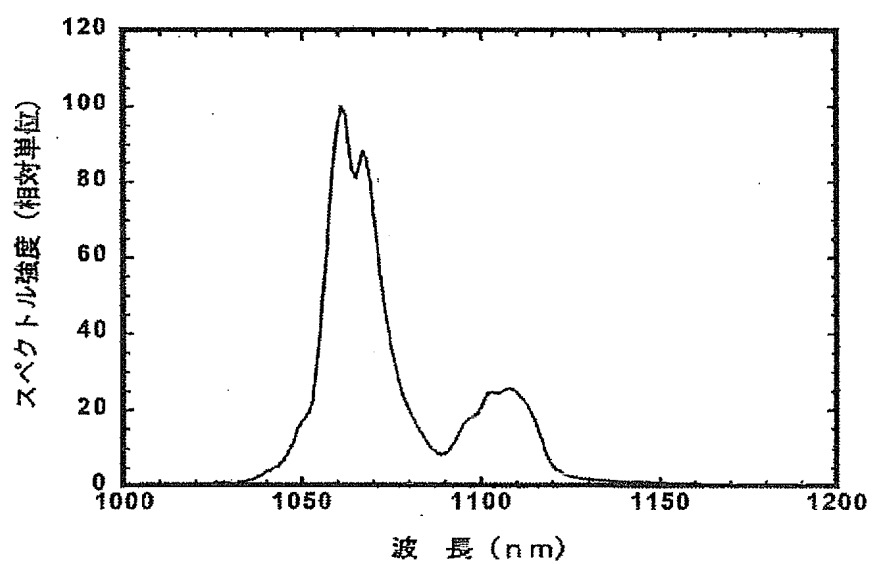


【図6】

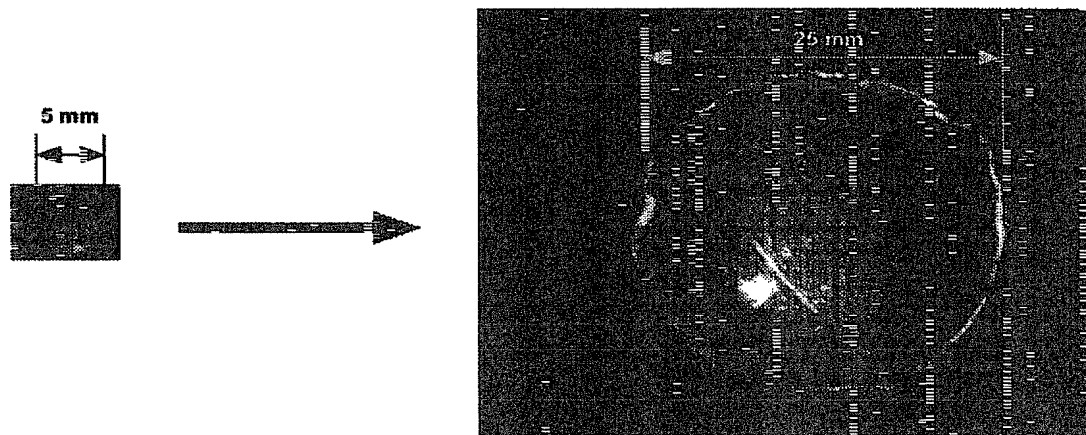
(a)



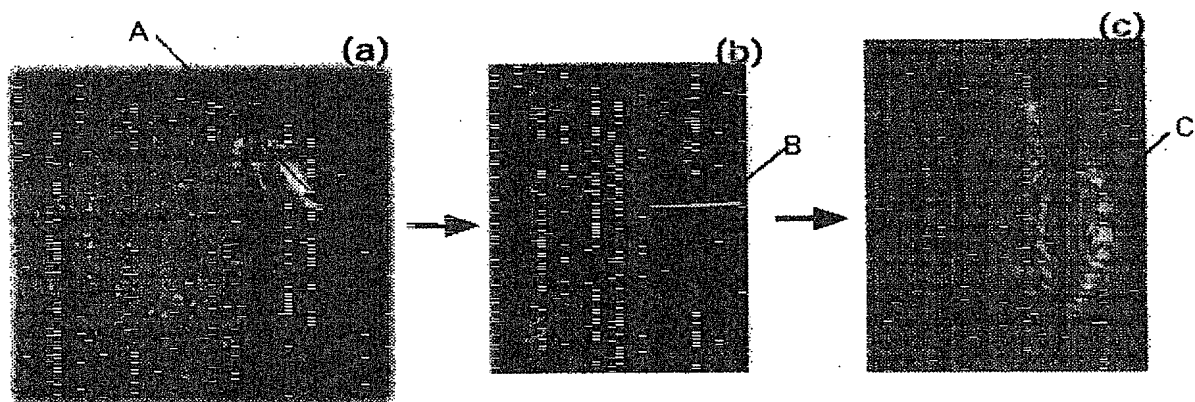
(b)



【図7】

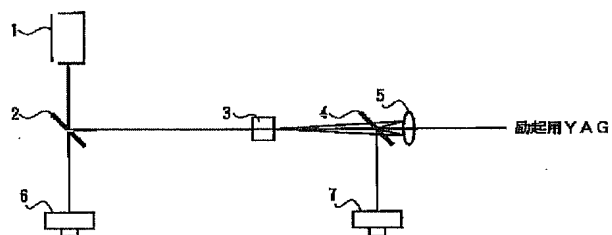


【図8】



【図9】

(a)



(b)

